

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—52183

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

B 24 D 11/00

B 24 B 37/04

H 01 L 21/304

識別記号

庁内整理番号

6660—3C

7610—3C

7131—5F

⑬ 公開 昭和56年(1981)5月11日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ シリコン半導体の鏡面仕上げ用研磨素子及び  
鏡面仕上げ法

⑮ 特 願 昭54—121977

⑯ 出 願 昭54(1979)9月25日

⑰ 発 明 者 香川文男

塩尻市大字宗賀515番地

⑱ 出 願 人 昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9  
号

⑲ 代 理 人 弁理士 菊地精一

明 細 書

1. 発明の名称

シリコン半導体の鏡面仕上げ用研磨素子  
及び鏡面仕上げ法

2. 特許請求の範囲

(1) 不定形シリカ微粉末を30～70重量百分含有した多孔質不飽和ポリエステル樹脂成形体で、該成形体は気孔率35%～65%、気孔径の大部分が0.5 $\mu$ ～10 $\mu$ からなることを特徴とするシリコン半導体の鏡面仕上げ用研磨素子。

(2) 不定形シリカ微粉末を30～70重量百分含有した多孔質不飽和ポリエステル樹脂成形体で、該成形体は気孔率35%～65%、気孔径の大部分が0.1 $\mu$ ～10 $\mu$ からなる研磨素子を用い、塩基性物質の水溶液を注ぎながらシリコン半導体の鏡面研磨を行なうことを特徴とする鏡面仕上げ法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はシリコン半導体の鏡面仕上げに用いる研磨素子及びその研磨素子を用いてシリコン半導

体の鏡面仕上げを行なう方法に関する。

現在広く行われているシリコン半導体(ウエハー)の研磨加工はシリコン単結晶あるいは多結晶を切断後、粒子径約10 $\mu$ 程度の電融アルミナ、炭化ケイ素等の研磨材スラリーでラッピング(砂ずり)し、次いでシリカ等の微粉末を含有するスラリーで鏡面研磨することにより行なわれている。この鏡面研磨工程は2段階あるいは3段階に分割して行なわれている。

砂ずり工程においては鋼鉄板等のラップ定盤が用いられ、次の鏡面研磨工程ではポリウレタン繊維等を加工したいわゆる研磨クロスをラップ定盤にはりつけたものが用いられている。

これらの研磨工程によつて得られるシリコン半導体ウエハーとしては平面精度が高いこと、表面粗さが細かいこと、加工歪が少ないことが要求される。その為特に鏡面研磨工程では研磨材の粗大粒子や異物例えば外部からの塵埃、加工物がラッピングを起したものと等が研磨材スラリーに混入することは極度に嫌われ、研磨材スラリーは循環使

(1)

(2)

用することができず、かけ流し使用にせざるを得ない。

従つて、通常研摩材スラリーを循環使用するガラス類や金属類の鏡面研摩工程に比べ加工コストが高く、研摩材排液の発生も多量である。

また鏡面研摩工程で用いる研摩用クロスもその毛羽立ちの程度によつて研摩性能が変化するため、かなり頻繁にはり替える事が要求される。

一般に研摩材スラリーを用いた研摩工程においてはこのように定盤のはり替えやスラリーの廃液処理等の問題があるため、スラリーに替えて研摩成形体を用いた研摩も提案されている。例えばガラスの鏡面仕上げには $ZrO_2$ 、 $CaO_2$ 、 $Fe_2O_3$ を分散含有した多孔質不飽和ポリエステル樹脂成形体よりなる研摩具が用いられる。(特開昭52-79398)

しかしながらシリコン半導体のようにガラスに比べて高度の表面加工精度を要求されるものにあつては、従来研摩成形体による鏡面仕上げは困難とされ、実現されなかつた。事実、例えば $CaO_2$ 、

(3)



30%未満だと研摩速度が小さく実用的でなく、また70%を超えると研摩材粒子の脱落により加工物表面に傷をつけ易くなるのでいずれも望ましくない。

使用される樹脂は不飽和ポリエステルに限られ、これを例えば、ポリビニルアルコール樹脂、フェノール樹脂では、たとえ多孔質としたものでも本発明と同様な効果は得られない。不飽和ポリエステル樹脂は、マレイン酸、フマル酸のような不飽和二塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコールのような二価アルコールを反応させて得た不飽和ポリエステルをスチレン、酢酸ビニル、メチルメタクリレート等のビニル系単量体に溶解したもので、硬化前は粘質な油状液体であり水に不溶性である。本発明においてはこの樹脂を後述するような条件で多孔質成形体に硬化したものである。

一般に研摩成形体はその中の気孔の役割が極めて重要で、好ましい気孔分布は用いられる結合剤(樹脂)、研摩粒子、被研摩物質等の種類によつ

(5)

$ZrO_2$ 、 $Fe_2O_3$ の微粉を樹脂で固定したものでは、いかなる樹脂を用いてもシリコン半導体ウエハーの加工歪が非常に大きいことがわかつた。

またスラリーの場合に用いられている不定形シリカ微粉末を用いても、通常の方法によつて樹脂中に分散させたものでは高精度の鏡面研摩面は得られなかつた。

本発明はこのような事情のもとに鋭意研究した結果到達したもので、多孔質不飽和ポリエステル樹脂中に不定形シリカ微粉末を分散させると共にその分散量および気孔の大きさ、気孔率を特定することにより初めて研摩成形体によつてシリコン半導体の鏡面仕上げを可能としたものである。

以下詳しく本発明を説明する。

先ず不定形シリカ微粉末であるが、これはいわゆるホワイトカーボンと称せられるもので、その一次粒子の大きさは0.05μ以下と非常に細かいものである。これを本発明の成形体中に分散含有させる。分散量はシリコン半導体の鏡面仕上げ用には30~70重量%とする必要がある。これが

(4)



て異なり、またこれらが相互に関係し、それを予測することは困難である。

不飽和ポリエステル樹脂を結合剤、不定形シリカ微粉末を研摩材とするシリコン半導体の鏡面仕上げにおいては、成形体の気孔率は35~65%、気孔径は0.1~10μの範囲のものが大部分(約80%以上)となるようにすることがシリコン半導体の鏡面仕上げ精度を高め、かつ研摩能率を高める上において必要である。

気孔率が35%未満では研摩速度が小さく実用的でない。また65%を超えると研摩速度が小さくなるばかりでなく仕上げ精度も悪くなる。

また気孔が大き過ぎると研摩速度が小さく、小さ過ぎると研摩粒子の摩耗が大きくなり、いずれも望ましくない。

上記の構成よりなる研摩素子は円柱状等種々の形状とすることが可能で、シリコン半導体の研摩に際してはこれを1個もしくは複数個をその一端を定盤に固着して、他端で研摩する。特に複数個を相互に間隔を設けて定盤に固着し、研摩を行な

(6)

うと研磨中に生じた排出物がその間隙の間から排出され、研磨面に介在しないので、極めて良好に研磨することができる。

本発明の研磨素子は前記した液状不飽和ポリエステル樹脂と水とより、樹脂中に水が微細な液滴として分散した油中水型のエマルジョンをつくり、この中にシリカ微粉末を投入し、均一に分散させ、これを脱水、硬化させることによつてつくることができる。気孔率は水量により制御可能であり、また気孔の径は例えば不飽和ポリエステル樹脂の組成、硬化条件等によつて制御することができる。

次にこの研磨素子を使つたシリコン半導体の鏡面研磨法について述べる。

本発明の研磨素子を使つて、水等を注ぎながら砂ずり研磨後のシリコン半導体を鏡面研磨することができるが、好ましくはこの場合塩基性物質の水溶液を用いることである。塩基性物質としてはNa, K, Ca等の水酸化物、Na, Kの炭酸塩、アンモニア、一級および二級の脂肪族及び芳香族アミン等である。

(7)

れ常温で8時間放置し硬化させる。型より外し110℃で8時間乾燥し硬化を完了せしめると同時に含まれる水分を除去する。得られた成形体は直径13mm、長さ3mmの円柱体で、気孔率は54%、その気孔分布は大部分が0.1~10μmの範囲に入つていた。

この成形体を30個、直径100mmの定盤面にその一端を張り付けた。定盤面積に対する成形体のはりつけ面積比は約50%である。この研磨具を用い、砂ずり研磨した後のシリコン半導体ウェハーを60分間研磨した。研磨はpH11のエチルアミンの水溶液を注ぎながら行なつた。

研磨後のウェハーの表面は顕微鏡観察すると研磨スラリーを用いた場合よりスクラッチの発生比率が少なかった。研磨に要する研磨材(シリカ)の量を比較してみると本発明の場合はかけ流しのスラリーの場合に比べ約1/50と極めて少なかった。さらに廃液処理等に要するコスト等も考えると本発明の効果は明瞭である。

(9)

特開昭56-52183(3)

シリコンの鏡面研磨の機 一般にメカノケミカル機構と云われ、シリコン表面に生成する酸化物あるいは水酸化物等のゲル状物質を不定形シリカで機械的に切削除去すると考えられている。ゲル状物質の生成速度は塩基性物質の存在によつて促進される。

#### 実施例

スチレン量30%の不飽和ポリエステル樹脂(無水マレイン酸とジエチレングリコールとの縮合物)100gに硬化促進剤としてオクトエ酸コバルト1g、乳化剤としてトリエタノールアミン3gを加え、攪拌しながら、水200mlを徐々に滴下すると油中水型の高粘度の白色のエマルジョンが得られる。

これに不定形シリカ微粉末(フィラデルフィアクオーツ社製、商品名 Quso G-32、究極粒子径0.02μm、炭素粒子径0.5μm)150gを加え、ゆつくり攪拌し、微粉末表面を濡らす。次に硬化剤であるメチルエチルケトンパーオキサイド2gを加え攪拌する。得られた混合物を金型に入

(8)

手続補正書(自発)

昭和54年11月28日

特許庁長官 川原能雄殿

#### 1. 事件の表示

昭和54年特許願第121977号

#### 2. 発明の名称

シリコン半導体の鏡面仕上げ用  
研磨素子及び鏡面仕上げ法。

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都港区芝大門一丁目13番9号

名称 (200) 昭和電工株式会社

#### 4. 代理人

居所 東京都港区芝大門一丁目13番9号

昭和電工株式会社内

(7037) 弁理士 菊地 精一

#### 5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

#### 6. 補正の内容

(1)





特開 56- 52183(4)

- (1) 明細 第 4 頁、第 15 行目の「これは」を「この一つは」に訂正する。
- (2) 明細書第 4 頁、第 18 行目の「ものである。」の次に「その他電磁シリカを粉砕したもの等がある。」を加入する。

(2)

19: Japanese Patent Office

12: Japanese Laid-open Patent Publication (A)

11: Japanese Laid-open Patent Publication No. 56-52183

43: Publication Date: May 11, 1981

54: Polishing Element and Method for Mirror Polishing of Silicon Semiconductor Body

71: Applicant: Showa Denko Co. Ltd.

## Specification

### 1. Title of the Invention

Polishing Element and Method for Mirror Polishing of Silicon Semiconductor Body

### 2. Claims

(1) A polishing tool element for mirror polishing comprising a porous unsaturated polyester resin form containing 30-70 by weight of dispersed irregular shaped silica particles, and the form has a porosity factor between 30 to 65 % and the majority of the pores are in a size range of 0.5-10  $\mu\text{m}$ .

(2) A method for producing a mirror polished surface on a silicon semiconductor body using a polishing tool element for mirror polishing comprising a porous unsaturated polyester resin form containing 30-70 by weight of dispersed irregular shaped silica particles, and the form has a porosity factor between 30 to 65 % and the majority of the pores are in a size range of 0.5-10  $\mu\text{m}$ , while supplying an aqueous solution containing a base substance at the interface.

### 3. Detailed Explanation of the Invention

This invention relates to a polishing element for mirror polishing a semiconductor body and a method for mirror polishing using the polishing element.

Polishing methods widely employed for polishing silicon semiconductor body (wafer) are based on slicing a single or polycrystalline silicon crystal, lapping the slices using polishing slurry containing fused alumina powder or silicon carbide powder of about 10  $\mu$ m diameter, followed by mirror polishing using a slurry containing fine powder of silica. This mirror polishing is carried out in two or three stages.

In the lapping process, a lapping disk made of cast iron and the like is used, and in the next mirror polishing process, a lapping disk made by bonding a polishing cloth made of polyurethane fiber to the lapping disk is used.

Such silicon wafers thus produced by the polishing process are required to fulfill requirements such as a high degree of flatness, a fine surface roughness, and low level of induced stress from the polishing process. Therefore, particularly in the mirror polishing process, it is extremely undesirable that coarse polishing particles and foreign objects, such as dust particles and chipped pieces of the wafer, to become mixed in the slurry so that the process cannot be carried out by circulating the slurry, and it has been necessary to use the flow-through method.

Therefore, the cost of mirror polishing the wafers is higher than the costs associated with mirror polishing of metals and glasses which can use spent slurry by recirculating, and

the process also results in production of a large volume of waste liquid.

Also, the polishing cloth used in the mirror polishing process is sensitive to the condition of the surface nap so that it is necessary to frequently change the polishing cloth.

Because of such problems in the slurry-based polishing methods, such as the necessity to switch polishing cloth and waste liquid handling, there has been proposals to replace the slurry method with a method based on solid polishing forms. For example, glasses are mirror polished using a polishing tool formed from a porous polyester resin block containing a dispersion of  $ZrO_2$ ,  $CaO_2$ ,  $Fe_2O_3$  (Japanese Laid-open Patent Publication No. 52-79398).

However, for those polishing objects such as silicon wafers that require a higher precision of surface finish, it is considered difficult to use conventional polishing forms for mirror polishing. In fact, it has been discovered that a polishing form made using fine particles of  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Fe_2O_3$  fixated in a resin leaves a high level of residual stress on the wafers.

Also, even for a slurry-based polishing method utilizing fine particles of irregular shaped silica, normal method of dispersing is not able to produce mirror polishing.

This invention resulted from our intensive efforts to solve some of the problems in the conventional methods. It has enabled for the first time to produce a polishing form that can produce a mirror polished surface on semiconductor

polishing objects by dispersing in irregular shaped silica fine powder in a porous unsaturated polyester resin at by specifying the amount of a dispersed phase, porosity size and porosity factor.

This invention will be explained in detail in the following.

First discussed will be the irregular shaped silica powder. This is the so-called white carbon whose primary particles size is very small at less than  $0.05 \mu\text{m}$ . This material is dispersed in the formed body of this invention. The amount of dispersion required for mirror polishing of silicon wafers is 30~70 w/o, but if the value is less than 30 w/o, the polishing speed is too slow to be practical, and if it exceeds 70 w/o, the surface tends to become susceptible to scratches, and these values outside of the range are not desirable.

The resin that can be used for this purpose is limited to unsaturated polyester resin, and replacements such as polyvinyl alcohol resins or phenol resins do not produce the same effects as this invention even if they are in a porous form. Unsaturated polyester resin is represented by unsaturated polyester obtained by reacting unsaturated dibasic acid such as fumaric acid and maleic acid with divalent alcohol such as ethylene glycol and diethyleneglycol, and dissolving the reaction product in vinyl group monomers such as styrene, vinyl acetate and methylmethacrylate. The material is a viscous oily liquid before it hardens and is insoluble in water.



In this invention, this resin material is made into a hardened porous form as described later.

In general, the role of porosity in polishing forms is quite important, but the porosity distribution is dependent on the type of binder (resin), abrading particles and the object to be polished, and because they are mutually interactive, it is difficult to predict the behavior of a mixture.

For mirror polishing of silicon wafers using polishing forms based on polyester resin as the binder and irregular silicon as the abrading particles, it is necessary to have a composition such that the majority (over 80 %) of the porosity is comprised by a porosity factor between 35-65 %, a pore diameter in a range of 0.1-1.0  $\mu\text{m}$ , from the viewpoint of obtaining high precision polished surface and high polishing efficiency.

If the porosity factor is less than 35%, polishing speed is too slow to be practical, and if it exceeds 65 %, not only the polishing speed is lowered but the surface finish is degraded.

Also, if the porosity size is too large, polishing speed becomes low, and if it is too small, the polishing form wears out quickly, and neither condition is desirable.

Polishing elements having the structure mentioned above can be made into various forms such as a cylindrical form, and in polishing silicon wafers, one or a plurality of such forms is affixed to one end of a disk table and polishing is carried out using the other end. Particularly, if several such pieces

are fixed to the disk table with some spacing therebetween, waste products produced by polishing action are discharged in the spaces between the pieces and polishing can be carried out quite effectively.

The method of making the polishing element is as follows. First, an oil-water emulsion is produced by mixing liquid unsaturated polyester so that water is dispersed as fine droplets. Silica powder is then mixed in the emulsion and is dispersed uniformly in the emulsion, which is then dehydrated and hardened. The porosity factor can be controlled by adjusting the amount of water, and the size of the pores can be controlled by adjusting the composition of the unsaturated polyester resin and hardening conditions and the like.

Next, a method of using the polishing element to carry out mirror polishing will be described.

Lapped surface of silicon wafer can be mirror polished by using the polishing element and water, but it is preferable to use an aqueous solution of a base-group substance. Such base materials include hydride compounds such as  $\text{Na}_1\text{K}_1\text{Ca}$  and the like, carbonates of  $\text{Na}_1\text{K}$ , ammonia, class 1 or class 2 aliphatic compounds and aromatic amine and others.

The mechanism of mirror polishing is generally referred to as mechanochemical polishing, and is considered to be a process of mechanically removing gel-like substances such as oxide or hydrides formed on the surface of silicon with irregular silicon abrading particles. The formation of gel-like substances is enhanced by the presence of a base

substance.

#### Examples

A white colored oil-water emulsion was produced by adding water in droplets to 100 grams of unsaturated polyester resin containing 30 % styrene (condensed product of anhydrous maleic acid and diethyleneglycol) with 1 g of cobalt octoate acid as a hardening promoter, 3 grams of triethanolamine as an emulsifier together with 200 mL of water stirred in the emulsion.

To this emulsion is added 150 grams of irregular shaped silica powder (made by Philadelphia Quartz Company, Quso G-32, ultimate particle size  $0.02 \mu\text{m}$  in an agglomeration of  $0.5 \mu\text{m}$ ) while stirring the mixture slowly to wet the powder surfaces. Next, 2 grams of methylethylketone peroxide as a hardener is added and stirred. The mixture thus produced is hardened at room temperature. After taking the form out of the mold, it is heated at  $110^\circ\text{C}$  for 8 hours to complete the hardening process by removing the moisture from the product. The pellet forms thus produced is a disk of 13 mm diameter and 3 mm length having a porosity factor of 54 % and the majority of porosity is distributed in a range of porosity of  $0.1-10 \mu\text{m}$ .

Thirty pieces of the pellet forms are bonded to a disk table of 100 mm diameter. The proportion occupied by the pellets in the total disk area is about 50 %. Silicon wafers that had been lapped are polished using this polishing tool for 60 minutes. Polishing was carried out using an aqueous solution of ethylamine having a value of pH 11.

Microscope examination of the polished wafers shows that there are lesser chances of generating scratches on the polished surface compared with slurry polishing. The amount of polishing powder (silica) required is much less, and is about 1/50 of the amount required for slurry polishing. The effect of this invention is obvious when the effects of cost for treating the waste liquid is considered.

Amendment filed on November 28, 1979 .

- (1) Specification, page 4, line 15, "this" to "one of these".
- (2) Specification, page 4, line 18, "are these" to "there are those made by attrition of fused silica".